

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001207194 A**(43) Date of publication of application: **31.07.01**

(51) Int. Cl. **C11D 7/08**
B21B 45/02
C11D 7/10
C11D 17/08

(21) Application number: **2000018854**(22) Date of filing: **27.01.00**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **MATSUHASHI AKIRA**
NAKATSUKA ATSUSHI
NAGASAKI SHUJI
HIRASHIMA KENJI

(54) **METHOD FOR PRODUCING STAINLESS STEEL**
FOIL ROLLED MATERIAL HAVING EXCELLENT
ADHESIVITY TO POLYIMIDE RESIN

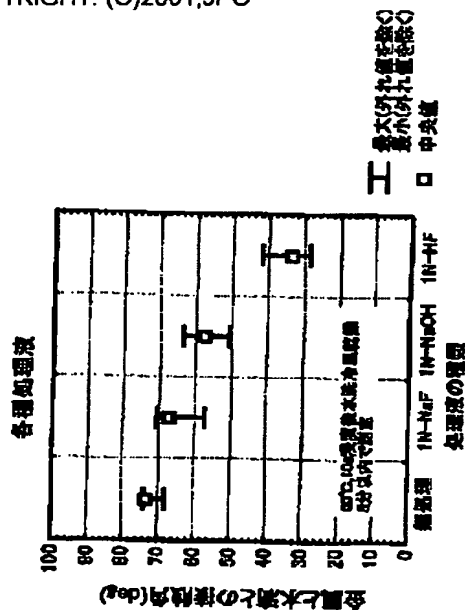
solution is preferably 60-80°C.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method capable of producing a stainless steel rolled material having excellent adhesivity to a polyimide resin in high productivity, suitable for use of precision parts for reading arm material for a hard disk, etc., by efficiently and surely removing a rolling oil, a hydrophobic coating film formed in the air, etc., unavoidably attached to the surface of the rolled material and deteriorating adhesivity to a polyimide resin.

SOLUTION: This method for producing a stainless steel foil rolled material having excellent adhesivity to a polyimide resin is characterized in that the stainless steel foil rolled material is cleaned with an aqueous solution having 0.5-3 N fluoride ion concentration and pH 2-4.2 in cleaning after rolling. The liquid temperature of the aqueous



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-207194

(P2001-207194A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 1 D 7/08		C 1 1 D 7/08	4 H 0 0 3
B 2 1 B 45/02	3 3 0	B 2 1 B 45/02	3 3 0
C 1 1 D 7/10		C 1 1 D 7/10	
17/08		17/08	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-18854(P2000-18854)

(22) 出願日 平成12年1月27日 (2000.1.27)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 松橋 亮

富津市新宮20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 中塚 淳

東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内

(74) 代理人 100062421

弁理士 田村 弘明 (外1名)

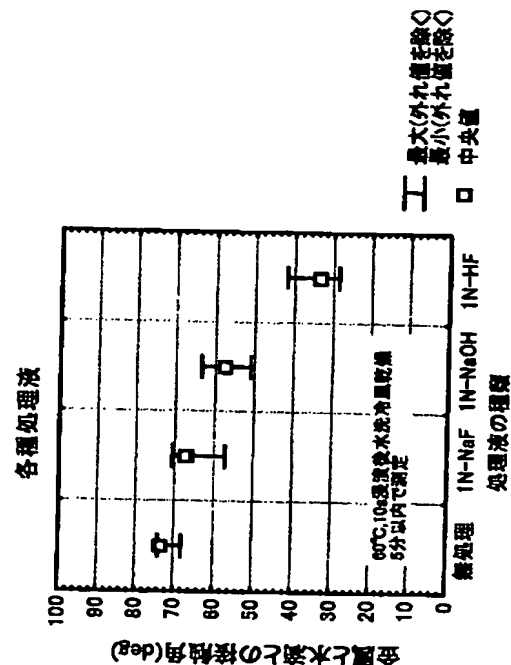
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド樹脂密着性に優れたステンレス箔圧延材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ポリイミド樹脂密着性に優れたステンレス箔圧延材の製造方法を提供する。

【解決手段】 圧延後の洗浄において、フッ化物イオン濃度：0.5～3N、かつ、pH：2～4.2の水溶液により洗浄することを特徴とするポリイミド樹脂密着性に優れたステンレス箔圧延材の製造方法である。上記水溶液の液温は60～80℃とすることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧延後の洗浄において、フッ化物イオン濃度：0.5～3N、かつ、pH：2～4.2の水溶液により洗浄することを特徴とするポリイミド樹脂密着性に優れたステンレス箔圧延材の製造方法。

【請求項2】 前記水溶液の液温を60～80℃とすることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド樹脂密着性に優れたステンレス箔圧延材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド樹脂密着性に優れたステンレス箔圧延材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ステンレス鋼のエッチングによる加工は、建材、アート商品及び電子部品など多くの分野で行われている。例えば、コンピューターに設置されているハードディスクの部品の一つである読取りアームの作製は、従来、ステンレス箔材にエッチング処理を行って板厚を約半分程度にし、磁気ヘッドや配線などを取り付け

の方法がとられているが、最近のハードディスクの大容量化、コンパクト化などから読取りアーム自身を軽量化する方向に技術が進んでいる。読取りアームの軽量化はそれ自身の板厚減少化および配線の回路化にあると言える。

【0003】配線を回路化する際、ポリイミド樹脂によるマスキング処理を行っている。通常、読取りアーム材は冷延油を除去するためにアルカリ系溶液中で電解脱脂され、その後、水洗、乾燥し製造されるが、ステンレス箔材とポリイミド樹脂との密着性不良が生じた場合、正しくエッチングがなされないために生産性の低下に伴う損失を生じ、非常に大きな問題となっていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、圧延時に不可避免的に表面に付着してポリイミド樹脂密着性を悪くする圧延油や疎水性の大気生成皮膜などを効率的かつ確実に除去し、ハードディスク用読取りアーム材などの精密部品用途に適した、ポリイミド樹脂との密着性に優れたステンレス圧延材を、高い生産性にて製造できる製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、圧延材の表面に残った圧延油や疎水性の大気生成皮膜などを、フッ酸を用いた化学処理によって効率良く完全に除去することにより、上記課題の解決を図るものである。

【0006】発明者らは、ステンレス箔材を種々の条件のフッ酸溶液中に浸漬し、その後フッ酸処理を施したステンレス箔材に水滴を落とし、ステンレス箔材と水滴との接触角を測定することでポリイミド樹脂密着性を模擬し、鋭意検討の結果、従来該目的には使用されていない

フッ酸処理が極めて高い洗浄効果を奏することを見出し、適切なフッ酸処理条件を特定することにより本発明を完成したものであって、その要旨とするところは、以下の通りである。

【0007】すなわち本発明は、(1)圧延後の洗浄において、フッ化物イオン濃度：0.5～3N、かつ、pH：2～4.2の水溶液により洗浄することを特徴とするポリイミド樹脂密着性に優れたステンレス箔圧延材の製造方法であり、(2)前記水溶液の液温を60～80℃とすることを特徴とする前記(1)に記載のポリイミド樹脂密着性に優れたステンレス箔圧延材の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】発明者らは、以下に説明するように、ポリイミド樹脂密着性とステンレス箔材と水滴との接触角の関係を検討した。ポリイミド密着性はステンレス箔材にポリイミド樹脂を塗布し、十分乾燥後、切断機を用いて切断後、断面を顕微鏡にて観察し、ポリイミド樹脂が剥離している部分の総長と断面長さとの比で表されるが(これをポリイミド樹脂剥離率と呼ぶ)、この測定には多大な時間を要し、簡便ではない。

【0009】発明者らは、ポリイミド樹脂剥離率に換わる簡便に測定しうる新たな指標の探索を実施した結果、ポリイミド樹脂の密着性の大小は金属表面に存在する親水基(水酸基)の数に比例することから、水の濡れ性もまた金属表面の親水基の数に比例する筈であると考えた。水と金属との濡れ性は、金属と水滴との間の接触角で簡便に測定され、接触角が小さいほど水濡れ性は良好となる。この原理を利用して、発明者らがポリイミド樹脂剥離率と接触角との関係を種々検討したところ、生産上問題とならないポリイミド樹脂剥離率10%以下に相当する接触角は40deg以下であることを見出し、これによりポリイミド樹脂密着性が水滴の接触角測定で簡便に測定できるようにした。

【0010】次に、発明者らは水滴の接触角に及ぼす各種処理液の影響を検討した。具体的には1N-水酸化ナトリウム溶液、1N-フッ酸溶液および1N-フッ化ナトリウム溶液を用いて、この中にステンレス箔材を10秒間浸漬し、水洗後、冷風乾燥のあとステンレス箔材表面に2μlの水滴を落とし、直ちに接触角の測定を行った。その結果を図1に示すが、各種処理液の中でフッ酸処理液を用いて処理を行ったステンレス箔材が最も接触角が小さくなることを見出すに至った。図に示すように、中央値と比較すると1N-HF処理のみが接触角が40deg以下である。

【0011】次に、水滴の接触角に及ぼす溶液pH、フッ化物イオン濃度および溶液温度の影響を詳細に検討し、それぞれについて接触角が40deg以下になる条件を見いだした。図2～4にそれぞれ接触角に及ぼす溶液pHの影響、フッ化物イオン濃度の影響および溶液温

度の影響を示した。

【0012】pHに関しては、図2に示すように溶液pHが4.2以下で接触角が40deg以下になる。なお、pHの調整にあたっては、1N-HF溶液と1N-NaF溶液とを任意の割合で混合することによって、フッ化物イオン濃度を1Nに保ちながらpHのみを変化させた。フッ化物イオン濃度に関しては、図3に示すように、0.5N以上のフッ化物イオン濃度で接触角が40deg以下となる。また、溶液温度に関しては、10秒の浸漬では図4に示すように60℃以上の温度で接触角が40deg以下となる。発明者らはかかる知見に基づきポリイミド密着性を向上するための限定要件を確定し、本発明を完成させた。

【0013】以下に本発明の構成要件の限定理由を述べる。溶液のpHはステンレス鋼の耐食性およびポリイミド樹脂密着性に大きく影響する。SUS304鋼製のステンレス箔圧延材の場合、溶液のpHが2よりも低くなると、処理時間にもよるが、金属の溶解が始まり表面が酸洗肌になってしまうため、ハードディスク読取りアーム材などの精密部品用途には適さなくなる。すなわち、表面粗度など材質に悪影響を与えない強酸性の限界がpH2である。また、溶液のpHが4.2よりも高くなると、図2に示すように規定の接触角が得られず、したがって洗浄後のポリイミド樹脂密着性は悪くなる。以上の理由から、溶液pHを2～4.2と限定した。

【0014】フッ化物イオン濃度に関しては、図3に示すように、0.5N以上でなければ規定の接触角が得られず、洗浄後に十分なポリイミド樹脂密着性は確保できない。また、フッ化物イオン濃度を3N以上添加してもポリイミド樹脂密着性はそれほど改善されず効果が飽和するとともに、経済的にも不利となる。よって、フッ化物イオン濃度を0.5～3Nに限定した。

【0015】上記液性を満たせば、室温洗浄でも十分な効果が発揮され、高いポリイミド樹脂密着性が得られる

が、溶液温度を上げることにより浸漬時間を大幅に短縮できる。すなわち、溶液温度が60℃よりも低い場合においても浸漬時間を長くすればポリイミド密着性は向上するが、10秒以内のより短時間でポリイミド樹脂密着性を確保するためには、図4に示すように60℃以上で規定の接触角が得られるので、60℃以上の溶液温度が好ましい。また、溶液温度が80℃を超えると、溶液の蒸発が激しくなり、濃度管理にも支障をきたし、特に、濃度が規定を超えて濃くなった場合に酸洗肌となってしまうことが懸念される。よって、溶液温度を60～80℃に限定した。

【0016】なお本発明は、圧延時に強固に付着された圧延油や疎水性の大気生成皮膜の除去を主な目的になされたものであるが、搬送時に不可避免的に付着する潤滑油や指紋などの汚れに対しても従来以上の洗浄効果が期待できる。

【0017】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明を説明する。表1は本発明方法ならびに本発明方法以外の方法（以下、比較方法と呼ぶ）によってステンレス箔材を10秒間浸漬処理し、水洗後、冷風乾燥したのちステンレス箔材表面に2μlの水滴を落とし、金属と水滴との間の接触角を測定した結果であり、同一条件で10回測定を繰り返し、その中央値で評価したものである。これより、接触角が40deg以下の場合ではポリイミド樹脂密着性は良好であり、接触角が40degより大きいものはポリイミド樹脂密着性が悪いことがわかる。

【0018】表1の結果から、本発明方法は比較方法に比べてポリイミド樹脂密着性が極めて良好なことがわかる。なお、同一のフッ化物イオン濃度でpHのみを変化させるには、同一濃度のフッ酸とフッ化ナトリウム溶液の混合比を変えることで可能である。

【0019】

【表1】

		フッ酸処理条件			判 定
		溶液pH	F ⁻ 濃度 / N	溶液温度 / °C	
本 発 明 方 法	1	2.07	1.0	60	33.33
	2	3.44	1.0	60	30.10
	3	3.54	1.0	60	34.00
	4	3.87	1.0	60	31.50
	5	4.13	1.0	60	36.80
	6	2.07	0.56	60	35.50
	7	2.07	1.05	60	34.08
	8	2.07	1.55	60	35.34
	9	2.07	2.25	60	36.20
	10	2.07	2.50	60	37.05
	11	2.07	2.85	60	37.55
	12	2.07	1.00	65	31.33
	13	2.07	1.00	70	25.25
	14	2.07	1.00	75	26.77
	15	2.07	1.00	80	28.60
比 較 方 法	16	4.44	1.00	60	45.70
	17	4.82	1.00	60	42.30
	18	4.75	1.00	60	66.50
	19	4.84	1.00	60	62.20
	20	9.07	1.00	60	87.10
	21	3.07	0.01	60	55.90
	22	2.83	0.03	60	58.43
	23	2.07	0.10	60	61.40
	24	1.83	0.30	60	59.67
	25	2.07	1.00	30	51.60
	26	2.07	1.00	40	56.10
	27	2.07	1.00	50	50.90
	28	2.07	1.00	55	45.30

*ポリイミド樹脂密着性判定: 密着性良好(接触角 ≤ 40)
密着性不良(接触角 > 40)

【0020】

【発明の効果】以上に述べたように本発明により、ポリイミド樹脂密着性を大幅に改善することが可能となり、ハードディスク読取りアームなどの部材として最適なステンレス圧延材を、極めて効率的かつ安定的に製造できる製造方法が提供できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】接触角を、無処理材と1N-NaF、1N-N

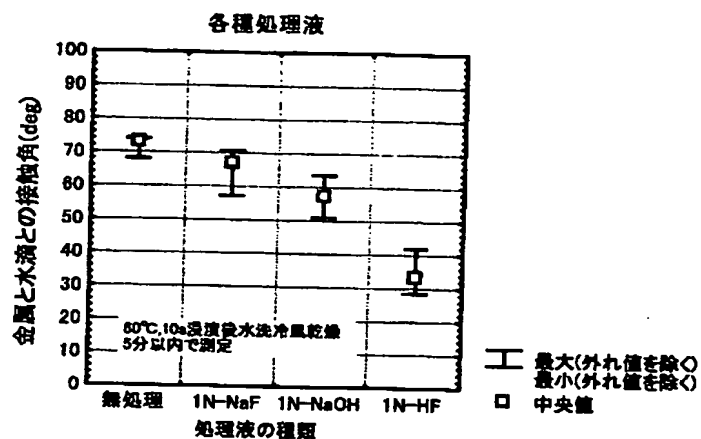
aOH、1N-HF溶液処理材(各60°C、10分浸漬)について比較して示した図である。

【図2】溶液のpHの接触角への影響を示した図である。

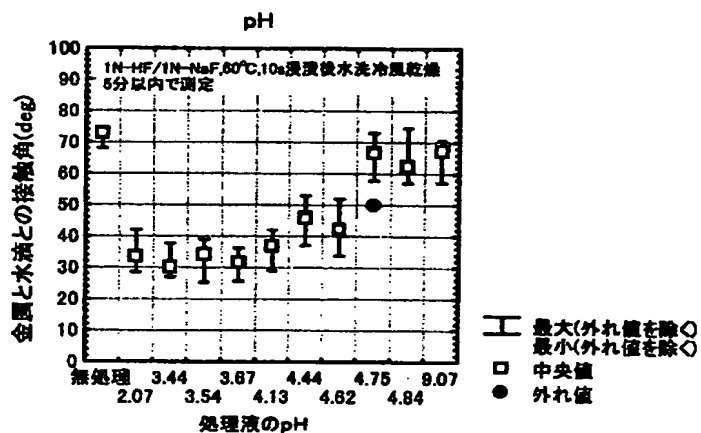
【図3】フッ化物イオン濃度の接触角への影響を示した図である。

【図4】浸漬時間10秒で、溶液温度の接触角への影響を示した図である。

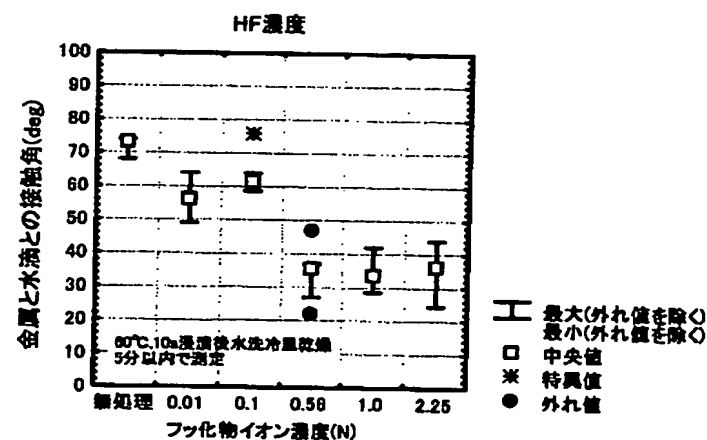
【図1】



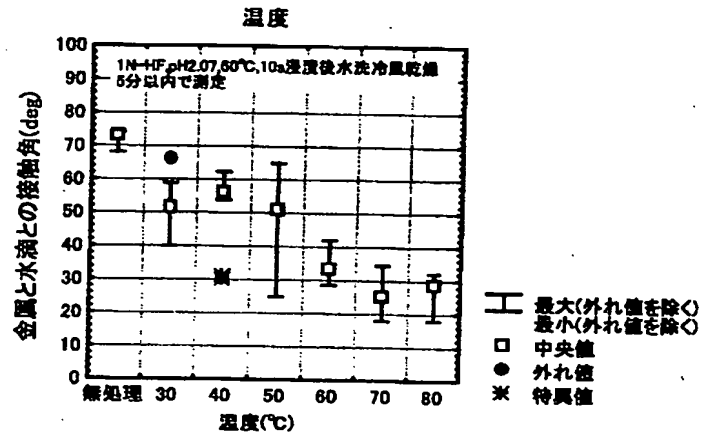
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 長崎 修司
光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会
社光製鐵所内

(72)発明者 平嶋 謙治
光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会
社光製鐵所内

Fターム(参考) 4H003 BA12 DA09 DB02 EA05 EA21
ED02 FA28